

SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USED THEREWITH

Patent number: JP2000285895
Publication date: 2000-10-13
Inventor: TSUKUDA TAKAHIRO; TAKAOKA KAZUCHIYO; HYODO KENJI
Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
- **International:** H01M2/16
- **European:**
Application number: JP19990092017 19990331
Priority number(s): JP19990092017 19990331

Report a data error here

Abstract of JP2000285895

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a nonaqueous electrolyte secondary battery having a thin profile, excellent balance of a small hole diameter with a mechanical strength and high reliability and to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery used therewith. **SOLUTION:** This separator for a nonaqueous electrolyte secondary battery is a separator carried with an organic silicon compound by a chemical bond. The organic silicon compound is a polyalkyleneoxide-denatured polysiloxane. The separator for the nonaqueous electrolyte secondary battery is composed of a nonwoven fabric containing 50 wt.% of a fine fiber of 1 denier or under. The fine fiber is formed by splitting at least one part of a splitting type combined fiber and at least one component of the splitting type combined fiber is composed of an ethylene-vinyl alcohol copolymer or polyvinyl alcohol. This nonaqueous electrolyte secondary battery is used with this separator for the nonaqueous electrolyte secondary battery.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-285895
(P2000-285895A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 2/16

識別記号

F I
H 0 1 M 2/16

キーワード (参考)
P 5 H 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-92017

(22) 出願日 平成11年 3 月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号

(72) 発明者 佃 貴裕

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱
製紙株式会社内

(72) 発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱
製紙株式会社内

Fターム (参考) 5H021 BB07 CC01 EE02 EE05 EE15
HH01 HH03

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】厚みが薄く、細孔径と機械的強度のバランスが良く、信頼性の高い非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池を提供する。

【解決手段】有機珪素化合物が化学結合によって担持されてなる非水電解液電池用セパレーターにおいて、該有機珪素化合物がポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンであることを特徴とする非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機珪素化合物が化学結合によって担持されてなる非水電解液電池用セパレーターにおいて、該有機珪素化合物がポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンであることを特徴とする非水電解液電池用セパレーター。

【請求項 2】 非水電解液電池用セパレーターが、織度 1 デニール以下の極細繊維を 50 重量%以上含有してなる不織布からなる請求項 1 記載の非水電解液電池用セパレーター。

【請求項 3】 極細繊維が、分割型複合繊維の少なくとも一部が分割されて形成された請求項 2 記載の非水電解液電池用セパレーター。

【請求項 4】 分割型複合繊維の少なくとも一成分が、エチレン-ビニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールからなる請求項 3 記載の非水電解液電池用セパレーター。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか一項に記載の非水電解液電池用セパレーターを用いた非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、厚みが薄く、細孔径と機械的強度のバランスが良く、信頼性の高い非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池などの非水電解液電池に用いられるセパレーターとして、特開平 7-37571 号公報には、m-アラミドのフィブリッド 10～40 重量%と耐熱性短繊維 90～60 重量%とを混合抄造してなる紙状シートからなり、かつ該シート厚さが 0.01～0.1mmであることを特徴とする電池用セパレーターが開示されている。特開平 9-64560 号公報には、セルロース繊維またはセルロース繊維と合成高分子の複合体に、単離されたセルロース・マイクロフィブリルが添加されてなることを特徴とするセパレーターが開示されている。特開平 7-302584 号公報には、平均繊維長さが 0.2～1.5mm で、平均繊維径が 0.05～1μm の有機合成高分子のマイクロフィブリル化繊維を少なくとも 50 重量%用いた不織布からなることを特徴とする電池用セパレーターが開示されている。

【0003】これら不織布からなるセパレーターの場合には、厚みを薄くすると細孔径と機械的強度に問題が生じる傾向があった。特に厚みが 30μm 以下になると、ピンホールがなくても細孔径が大きめになることが多く、その場合、電解液保持性が低下するばかりでなく、電池を組み立てた直後に開回路電圧が低下し充電に支障を来すことがあった。逆に細孔径が小さく、且つ細孔径分布が狭い均一な不織布の場合には不織布の引張強度、引裂強度、突刺強度などの機械的強度が著しく弱く、二次加

工処理や電池組立に支障を来すことがあった。また、不織布を熱処理して強度を高めようとする、場合によってはフィルム状になって細孔径がつぶれてしまうことがあり、細孔径の大きさと機械的強度のバランスをとることが難しかった。

【0004】一方、本発明者らは、国際出願番号 PCT/J P 98/00113 において、非水電解液電池用セパレーター並びにそれを用いた非水電解液電池および非水電解液電池用セパレーターの製造方法を出願してい

る。同号における非水電解液電池用セパレーターは、多孔質フィルム、有機繊維を含有する織布、不織布、紙から選ばれる 1 種以上を含有してなる多孔質基材に有機金属化合物を付着させてなるもので、電池組立時の電池加工性に優れ、電極が外部短絡して発熱しても、セパレーターの収縮や燃焼、あるいは電極間の接触による内部短絡が発生せず、電池の発火を防止することができ、該非水電解液電池用セパレーターを用いることにより高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命の非水電解液電池が得られることを特徴とする。

【0005】しかし、同号の非水電解液電池用セパレーターであっても厚みが薄い場合、特に 30μm より薄い場合には、機械的強度が著しく低下し、電池組立時に支障を来す場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に見られる上記問題点を解決するものである。即ち、本発明の目的は、厚みが薄く、細孔径と機械的強度のバランスが良く信頼性の高い非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、有機珪素化合物が化学結合によって担持されてなる非水電解液電池用セパレーターにおいて、特定の有機珪素化合物を担持させることによって、厚みが薄く、細孔径と機械的強度のバランスが良く、信頼性の高い非水電解液電池用セパレーターおよび非水電解液電池を作製できることを見出し本発明に至ったものである。

【0008】即ち、本発明は、有機珪素化合物が化学結合によって担持されてなる非水電解液電池用セパレーターにおいて、該有機珪素化合物がポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンであることを特徴とする非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池である。

【0009】非水電解液電池用セパレーターが、織度 1 デニール以下の極細繊維を 50 重量%以上含有してなる不織布からなることが好ましい。

【0010】極細繊維が、分割型複合繊維の少なくとも一部が分割されて形成されてなることが好ましい。

【0011】分割型複合繊維の少なくとも一成分が、エチレンービニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールからなることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の非水電解液電池用セパレーターおよびそれを用いた非水電解液電池について詳細に説明する。

【0013】本発明における有機珪素化合物としては、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンが用いられる。ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンとは、分子鎖中にポリアルキレンオキサイドのユニットを有し、塩素基、フッ素基、アセトキシ基、アルコキシ基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基、メタクリル基から選ばれる加水分解性基または官能基を1種以上、且つ1個以上有するポリシロキサンを指す。ポリアルキレンオキサイドとしては、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドなどが挙げられ、これらの分子量は特に限定されるものではない。

【0014】ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンは、非水電解液電池用セパレーターを構成している繊維表面や樹脂表面に存在する水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、シラノール基、アミド基、アミノ基などと直接反応し結合するため非水電解液中で非水電解液電池用セパレーターから遊離することがない。また、これら官能基や極性基はそのままではリチウムイオンとの反応性が強く、電池特性に悪影響を及ぼすため、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンがこれらと結合することにより容量低下やサイクル寿命の短縮化を防止することができる。

【0015】ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンは、非水電解液との親和性が高いため、非水電解液電池用セパレーターの電解液保持性を良くする効果がある。ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの分子鎖は非水電解液中に広がり、あたかも繊維表面や樹脂表面からひげが生えたような形状になり、ひげ状に見える分子鎖にもさらに分岐した分子鎖があるため、繊維や樹脂の隙間がこれらポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンで占められ、非水電解液電池用セパレーターの細孔径を小さくする効果も併せ持つ。特にポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンが、1分子中に加水分解性基や官能基を複数個有する場合にはポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン同士が架橋しネットワークを形成するため、非水電解液電池用セパレーターの細孔径を小さくする効果が大きくなる。

【0016】本発明においては、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンは1種類だけでも良いが、2種類以上の混合物として使用しても良い。

【0017】本発明においては、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンが1分子中に加水分解性基や官

能基を3個以上有する場合には、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン同士が架橋して網目状になるため、細孔径を小さくする効果が大きくなる反面、架橋密度が高くなりすぎるとセパレーターの細孔が潰れて電解液保持性が低下する傾向がある。そこでポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン同士の架橋密度を制御する目的で、加水分解性基や官能基を1分子中に2個または1個有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを混合して用いても良い。

10 【0018】本発明において、加水分解性基や官能基を2個または1個有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを混合する場合の添加量としては、加水分解性基や官能基を3個以上有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの重量に対して5～50重量%が好ましい。添加量が5重量%未満では架橋密度を制御しにくく、50重量%より多いと細孔を小さくする効果が弱まる傾向がある。

20 【0019】本発明における非水電解液電池用セパレーターは、繊維1デニール以下の極細繊維を50重量%以上含有する不織布からなることが好ましい。

【0020】本発明に用いられる不織布中の極細繊維の含有量が50重量%未満では、厚みを薄くした場合に、ピンホールと呼ばれる貫通孔ができやすく、ピンホールができなくても細孔径が大きくなり、電解液保持性や表面平滑性に問題が生じやすくなる。

30 【0021】一般に極細繊維とは繊維1デニール以下の合成繊維を指す。極細繊維からなる不織布の製法としては、熱可塑性ポリマーを熔融し細孔から吐出させ、これを音速域の加熱気体で吹き飛ばして細化繊維化しネットコンベアなどで捕集して不織布を作製するメルトブローン法、抄紙機を用いてシート化する湿式抄紙法などが挙げられる。

【0022】本発明に用いられる極細繊維の繊維長としては、3～10mmが好ましい。繊維長が3mmより短いと、繊維同士の絡みが少なくなり、最終的にセパレーターの引張強度や引裂強度が弱くなる傾向がある。繊維長が10mmより長いと、極細繊維同士がよれて不織布の地合が悪くなり、最終的にセパレーターの厚みむらが生じやすくなる。

40 【0023】極細繊維の製法としては、A成分繊維の中にB成分の極細繊維が多数含まれるように複合紡糸し繊維化後、A成分を除去して極細繊維Bを得る方法、A成分とB成分が相互に介在するように複合紡糸した後、A/B相互の剝離特性を利用して分割相当分の極細繊維を得る方法、従来の紡糸方法において諸条件を極細繊維向きに改良して極細繊維を得る方法、繊維を表面から溶かして細くする方法、ポリエステルのようなポリマーを分子配向を伴わない特殊な条件で延伸して極細繊維を得る方法、フラッシュ紡糸法、フィブリル化しやすくした繊維やフィルムを叩解して細化させる方法、A成分とB成分

を混合紡糸した後、多量成分を除去する方法、タック紡糸法、ポリマー中に発泡剤やガスを入れて膨らませ、噴出させることにより極細繊維群を得る方法、遠心紡糸法などが挙げられる。

【0024】本発明に用いられる極細繊維を構成する素材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィンおよびその共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリメチレンオキシド、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12などのポリアミドおよびその共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレンオキシベンゾエートなどのポリエステルおよびその共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル系重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】一般に分割型複合繊維は、化学的処理により一成分を除去して分割させるタイプと物理的処理により分割させるタイプに分けることができる。本発明に用いられる分割型複合繊維は何れのタイプでも良い。

【0026】一般に分割型複合繊維の分割前の断面形状としては、A成分繊維の中にB成分の極細繊維が多数含まれるように複合紡糸して得られる多芯状、A成分とB成分が相互に介在するように複合紡糸して得られる花びら状、米字状、層状などがあるが、本発明に用いられる分割型複合繊維の断面形状はこれらに限定されるものではない。

【0027】本発明に用いられる分割型複合繊維は、分割後の繊維度が1デニール以下になるものが好ましく、0.5デニール以下になるものがさらに好ましい。分割後の繊維度が1デニールより太い場合にはセパレーターの細孔が大きくなりやすい傾向がある。

【0028】本発明に用いられる分割型複合繊維の繊維長としては、3~10mmが好ましい。繊維長が3mmより短いと、繊維同士の絡みが少なくなり、最終的にセパレーターの引張強度や引裂強度が弱くなる傾向がある。繊維長が10mmより長いと、極細繊維同士がよれて不織布の地合が悪くなり、最終的にセパレーターの厚みむらが生じやすくなる。

【0029】分割型複合繊維が分割することによって得られる極細繊維が扁平状の場合には不織布を薄く、均一に加工しやすく、最終的にセパレーターの細孔径が小さくなりやすい利点がある。さらに、分割型複合繊維の少なくとも一成分がエチレン-ビニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールからなる場合には、これらが被膜を形成して他の繊維や樹脂と結合するため、セパレーターの細孔がより小さくなりやすいだけでなく、セ

パレーターの引張強度や引裂強度が強くなり、セパレーターの表面平滑性が向上し、電極との密着性が良くなる利点がある。

【0030】本発明における分割型複合繊維の少なくとも一部を分割させる方法としては、分割型複合繊維を含むスラリーを湿式抄紙してシート化した後、水や溶媒を用いて一成分を除去して分割させる方法、高圧流水、カレンダー処理などの衝撃を与えて分割させる方法、予め分割型複合繊維をパルパー、ピーター、リファイナー、ホモジナイザー、ミルなどを用いて分割させた後、湿式抄紙してシート化する方法などが挙げられる。

【0031】本発明における非水電解液電池用セパレーターが、極細繊維を50重量%以上含有してなる不織布からなることにより、薄くて厚みが均一な非水電解液電池用セパレーターが得られる。

【0032】本発明に用いられる不織布を構成する素材としては、木材パルプ、非木材パルプ、レーヨン、セルロース、バクテリアセルロース、キュプラ、ポリノジック、アセテート、アクリル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルサルフォン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの樹脂からなる単繊維または複合繊維、これらのフィブリル化繊維またはマイクロフィブリル化繊維、各種熱融着繊維、ガラス繊維、マイクロガラス繊維、アルミナ繊維、アルミナ・シリカ繊維、セラミックス繊維、ジルコニア繊維、ロックウール、チタン酸カリウム繊維、アルミナウイスカ、ホウ酸アルミウイスカ、コロイダルアルミナ、コロイダルシリカなどの無機繊維や無機化合物、エポキシ樹脂やフッ素樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】本発明における不織布が湿式抄紙法により製造される場合には、乾式不織布よりもはるかに均一な不織布が得られるため好ましい。湿式抄紙法で用いられる抄紙機としては、長網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機、さらには2種以上を組み合わせたコンビネーションマシンなどが挙げられる。

【0034】湿式抄紙法は、通常、繊維を固形分濃度が0.1~5重量%程度になるように分散助剤、粘剤などを用いて水中に均一に分散してスラリーとし、さらにスラリー中に水を追加し、固形分濃度を0.1~0.001重量%に希釈して希薄水性スラリーとし、これを抄紙機を用いてシート化するものである。

【0035】本発明におけるポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを非水電解液電池用セパレーターに担持させる方法としては、非水電解液電池用セパレーターにポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化して担持させる方法、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンと反応する官能基や極性基

を有する材料を予めポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン溶液に含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化した後、非水電解液電池用セパレーターを作製する方法がある。

【0036】例えば、湿式抄紙法で不織布を抄紙し、ウェットプレス後の湿潤シートまたは乾燥後のシートにポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの溶液を含浸、塗布、噴霧の何れかの方法で接触させ、乾燥または加熱硬化することによりポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを不織布に担持させることができる。

【0037】本発明におけるポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンは、通常、濃度 0.5% 以上の水溶液にして用いられる。濃度が 0.5% 未満ではセパレーターを構成する繊維や樹脂との反応性がやや悪く、セパレーターの細孔径を十分小さくする量のポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンが担持されにくくなる傾向がある。

【0038】本発明における不織布の重量に対するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの担持量は 0.1~20 重量% が好ましく、1~10 重量% がより好ましい。担持量が 0.1 重量% 未満では、細孔径が十分小さくならない傾向がある。担持量が 0.1 重量% より多くなると非水電解液電池用セパレーターの細孔径を小さくする効果が現れ、1 重量% 以上になると細孔径が劇的に小さくなる傾向がある。20 重量% より多くなると、該ポリシロキサンが密になりすぎて細孔径がつぶれる、非水電解液電池用セパレーターの電解液保持性が著しく低下し内部抵抗が高くなる、非水電解液電池用セパレーターの厚み調整がしにくくなる、非水電解液電池用セパレーターを構成する繊維間結合が弱まり、非水電解液電池用セパレーターの機械的強度が低下するなどの問題が生じる傾向がある。また 10 重量% より多くなると、吸湿した水分が抜けにくくなる傾向がある。

【0039】本発明の非水電解液電池用セパレーターの坪量は、特に制限はないが、5~100 g/m² が好ましく、10~50 g/m² がさらに好ましく用いられる。

【0040】本発明の非水電解液電池用セパレーターの厚みは、特に制限はないが電池が小型化できる点から薄い方が好ましい。具体的には電池組立時に破断しない程度の強度を持ち、ピンホールが無く、高い均一性を備える厚みとして 10~100 μm が好ましく用いられ、20~50 μm がより好ましく用いられる。10 μm 未満では、電池組立時の短絡不良率が増加するため好ましくない。一方、100 μm より厚くなると、厚みによる電

気抵抗が高くなり、電池特性が低下したり、エネルギー密度の低下が大きくなるため好ましくない。

【0041】本発明の非水電解液電池用セパレーターの厚みが所望の厚みよりも厚い場合には二次加工処理により厚みを薄くする必要がある。二次加工処理を行う時期としては、非水電解液電池用セパレーターに有機珪素化合物を化学結合により担持させる前後のどちらでも良い。この二次加工処理としては、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、熱カレンダー、ソフトカレンダー、熱ソフトカレンダーなどのカレンダーを用いてカレンダー処理を施して厚み調整が行われる。特に熱カレンダーを用いて加圧熱処理し所望の厚みに調整することがより好ましい。

【0042】熱カレンダー処理における加圧熱処理の処理温度としては、用いられる非水電解液電池用セパレーターに含まれる樹脂または有機繊維の種類によって異なり、樹脂または有機繊維の T_g 以上融点以下の温度で処理されるが、特に熱融着繊維を配合した場合は熱融着繊維の接着力発現温度まで加工温度を上げることが必要となる。有機繊維の構成、加工条件等から処理温度としては、50~210℃ が好ましく用いられる。50℃ よりも低い温度で加圧処理した場合には十分な接着力が発現されず、経時で厚み戻りが発生する、所望の厚みまで薄くできない、または亀裂が生じたりする等のトラブルが発生するため好ましくない。また、210℃ よりも高温で加圧処理した場合は、樹脂または繊維自身が熱により劣化して強度が低下したり、変形したりする。劣化が起こらない場合でも非水電解液電池用セパレーターの密度が上がりすぎて十分な空隙量が得られずに電池性能を損なってしまうため好ましくない。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。なお、% とは非水電解液電池用セパレーターを構成する材料の重量% を意味する。

【0044】下記表 1 および表 2 に示した非水電解液電池用セパレーターを作製した。尚、表中に示した「PP」はポリプロピレン、「PET」はポリエステル、PP/PE はポリプロピレンとポリエチレンからなる芯鞘複合繊維または分割型複合繊維、「PP/EVOH」はポリプロピレンとエチレンービニルアルコール共重合体からなる分割型複合繊維をそれぞれ意味する。

【0045】

【表 1】

実施例	ポリアルキレンオキサイド変性 ポリシロキサン	不織布中の極細繊維量 (%)
1-2	ポリエチレンオキサイドユニット +メトキシ基3個 (A)	PF40
3-6	(A)	PF50
7	(A)	PF80
8	(A) + ポリエチレンオキサイド ユニット + メトキシ基2個 (B)	同上
9	(A) + ポリエチレンオキサイド ユニット + メトキシ基1個 (C)	同上
10	(B)	アクリル70
11	(B)	PET60
12	(A)	PP/PE80
13	(A)	PP/EVOH80 +PP/PE20
14-17	(A) + (C)	同上
18	ポリプロピレンオキサイドユニッ ト + メトキシ基3個 (D)	PP/EVOH80
19-22	(D) + (B)	同上

【0046】

【表2】

比較例	有機珪素化合物	不織布中の極細繊維量 (%)
1	ジメチルジメトキシシラン	PF40
2	同上	PF50
3	同上	PF80
4	ジエチルジエトキシシラン	PP/EVOH80
5	なし	PP80
6	なし	PP/EVOH80
7	なし	なし

【0047】＜負極活物質の作製＞石油ピッチを焼成して粗粒状のピッチコークスを得た。この粗粒状ピッチコークスを粉碎して、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粉末とし、この粉末を不活性ガス中 1000°C で焼成して不純物を除去し、コークス粉末を作製し、負極活物質とした。

【0048】＜負極の作製＞負極活物質コークス粉末90%と結着剤ポリフッ化ビニリデン10%を混練し、負極合剤を調製した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状とし、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを負極集電体である厚み $100\mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機を用いて圧縮成形し、厚み $180\mu\text{m}$ 、幅 55mm 、長さ 556mm の負極を作製した。

【0049】＜正極の作製＞正極活物質 LiCoO_2 90%、導電剤グラファイト粉末6%、結着剤ポリフッ化ビニリデン4%を混練して正極合剤を調製した後、N-メチルピロリドンを加えてスラリー状とし、正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後、ローラープレス機を用いて圧縮成形し、厚み $150\mu\text{m}$ 、幅 $53\mu\text{m}$ 、長さ 528mm の正極を作製した。

【0050】実施例1

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞ポリプロピレン繊維（大和紡績社製、PZ、繊維度0.7デニール、繊維長 5mm ）40%、ポリプロピレンとエチレンービニルアルコールからなる芯鞘複合繊維（大和紡績社製、UBF、繊維度2デニール、繊維長 5mm ）60%を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、傾斜型

抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 $13\text{g}/\text{m}^2$ の不織布を作製した。該不織布を 120°C 、プレス圧 $35\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で熱カレンダー処理し、厚みを $25\mu\text{m}$ に調整した。これにポリエチレンオキサイドユニットを有し、且つ1分子中にメトキシ基を3個有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（以下「A」と表記する）の5%水溶液を含浸させ、 120°C で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により3.8%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを $25\mu\text{m}$ に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0051】＜非水電解液電池の作製＞負極および正極を円形打ち抜き機を用いて打ち抜き、直径 14mm の円盤形負極および正極を作製した。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレータを円形カッターで直径 16mm の円形に切断加工した。円盤形正極をカソード缶に挿入し、その上に本実施例で円形に作製したセパレータを載置した。次いで、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートを1:1の体積比で混合した溶媒に LiClO_4 を $1\text{mol}/\text{l}$ になるように溶解させた非水電解液を注入し、円盤形負極を圧着させたアノード缶を円盤形負極側がセパレーター側になるように載置し、カソード缶とアノード缶を封口ガasketを介してかしめ、直径 20mm 、高さ 1.6mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0052】実施例2

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞実施例1と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 $13\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $25\mu\text{m}$ の不織布を作製した。これに実

施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを 20% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 13.5% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0053】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0054】実施例 3

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例 1 で用いたポリプロピレン繊維 50%、芯鞘複合繊維 50% を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 13 g/m^2 の不織布を作製した。該不織布を実施例 1 と同様にして熱カレンダー処理し、厚みを 25 μm に調整した。これに実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの 1% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 0.5% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0055】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0056】実施例 4

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例 3 と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 13 g/m^2 、厚み 25 μm の不織布を作製した。実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの 5% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 3.2% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0057】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0058】実施例 5

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例 3 と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 13 g/m^2 、厚み 25 μm の不織布を作製した。実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの 10% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 8.6% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーター

とした。

【0059】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0060】実施例 6

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例 3 と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 13 g/m^2 、厚み 25 μm の不織布を作製した。実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの 25% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 19.6% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0061】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0062】実施例 7

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例 1 で用いたポリプロピレン繊維 80%、芯鞘複合繊維 20% を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 14 g/m^2 の不織布を作製した。これを実施例 1 と同様にして熱カレンダー処理した後、実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンの 5% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 2.5% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0063】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0064】実施例 8

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例 7 と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理して坪量 14 g/m^2 、厚み 25 μm の不織布を作製した。これに実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン 5%、ポリエチレンオキサイドユニットを有し、且つ 1 分子中にメトキシ基を 2 個有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（以下「B」と表記する）1%、水 94% の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 2.1% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0065】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施

例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0066】実施例 9

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞実施例 7 と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理して坪量 14 g/m²、厚み 25 μm の不織布を作製した。これに実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン 5%、ポリエチレンオキサイドユニットを有し、且つ 1 分子中にメトキシ基を 1 個有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（以下「C」と表記する）1.5%、水 93.5% の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 2.8% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0067】＜非水電解液電池の作製＞本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0068】実施例 10

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞アクリル繊維（三菱レイヨン社製、ボンネル、織度 0.1 デニール、繊維長 6 mm）70%、実施例 1 で用いた芯鞘複合繊維 30% を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、円網型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 14 g/m² の不織布を作製した。該不織布を 130℃、プレス圧 40 kg/cm² で熱カレンダー処理した後、実施例 8 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（B）の 3% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該シランを化学結合により 1.5% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0069】＜非水電解液電池の作製＞プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1:1 の体積比で混合した溶媒に LiPF₆ を 1 mol/l になるように溶解させた非水電解液と本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0070】実施例 11

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞ポリエステル繊維（帝人社製、テトロン、織度 0.1 デニール、繊維長 5 mm）60%、ポリエステル繊維（帝人社製、テピルス、織度 1.1 デニール、繊維長 5 mm）35%、ポリビニルアルコール繊維（クラレ社製、VPB107-1×3）5% を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 15 g/m² の不織布を作製した。該不織布を 200℃、プレス圧 35 kg/cm² で熱カレンダー処理した後、

実施例 8 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（B）の 10% 水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布の重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 7.4% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0071】＜非水電解液電池の作製＞エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを 1:1 の体積比で混合した溶媒に LiBF₄ を 1 mol/l になるように溶解させた非水電解液と本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0072】実施例 12

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞ポリプロピレンとポリエチレンからなる分割型複合繊維（大和紡績社製、DFS-7、織度 2 デニール、繊維長 6 mm）80%、実施例 1 で用いた芯鞘複合繊維 20% を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 12 g/m² の不織布を作製した。該不織布を実施例 1 と同様にして熱カレンダー処理した後、実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（A）の 3% 水溶液を含浸させ、110℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 1.2% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の織度は 1 デニール以下であった。

【0073】＜非水電解液電池の作製＞本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 10 と同様にして直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0074】実施例 13

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞ポリプロピレンとエチレンービニルアルコール共重合体からなる分割型複合繊維（チッソ社製、DF2、織度 3 デニール、繊維長 6 mm）80%、ポリプロピレンとポリエチレンからなる芯鞘複合繊維（大和紡績社製、NBF-H、織度 0.7 デニール、繊維長 5 mm）20% を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量 12 g/m² の不織布を作製した。該不織布を実施例 1 と同様にして熱カレンダー処理した後、実施例 1 で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン（A）の 3% 水溶液を含浸させ、110℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により 1.9% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを 25 μm に再調整し、非水電

解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0075】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例10と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0076】実施例14

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例13と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量12g/m²、厚み25μmの不織布を作製した。これに実施例1で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(A)1%、実施例9で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(C)0.3%、水98.7%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により0.1%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25μmに再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0077】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例10と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0078】実施例15

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例13と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量12g/m²、厚み25μmの不織布を作製した。これに実施例1で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(A)3%、実施例9で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(C)0.9%、水96.1%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により2.1%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25μmに再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0079】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例10と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0080】実施例16

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例13と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理して坪量1

2g/m²、厚み25μmの不織布を作製した。これに実施例1で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(A)10%、実施例9で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(C)3.3%、水86.7%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により10.5%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25μmに再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25μmに再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0081】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例10と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0082】実施例17

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例13と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理して坪量12g/m²、厚み25μmの不織布を作製した。これに実施例1で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(A)20%、実施例9で用いたポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(C)6%、水74%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により18.8%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25μmに再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0083】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例10と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0084】実施例18

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例13で用いた分割型複合繊維80%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維20%を水中に分散させたスラリーをパルパーを用いて調製し、傾斜型抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量13g/m²の不織布を作製した。該不織布を実施例1と同様にして熱カレンダー処理し、厚みを25μmに調整した。これにポリプロピレンユニットを有し、且つ1分子中にアルコキシ基を3個有するポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン(以下「D」と表示する)の3%水溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により1.9%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを2

5 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0085】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例11と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0086】実施例19

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例18と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量13g/ m^2 、厚み25 μm の不織布を作製した。これに実施例18で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(D)1%、実施例8で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(B)0.2%、水98.8%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により0.2%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0087】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例11と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0088】実施例20

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例18と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量13g/ m^2 、厚み25 μm の不織布を作製した。これに実施例18で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(D)5%、実施例8で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン1%、水94%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合を介して3.6%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0089】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例11と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0090】実施例21

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例18と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量1

3g/ m^2 、厚み25 μm の不織布を作製した。これに実施例18で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(D)10%、実施例8で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(B)2%、水88%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により8.7%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0091】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例1と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0092】実施例22

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例18と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量13g/ m^2 、厚み25 μm の不織布を作製した。これに実施例18で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(D)20%、実施例8で用いたポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサン(B)4%、水76%の混合溶液を含浸させ、120℃で乾燥して不織布重量に対して該ポリシロキサンを化学結合により19.1%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は1デニール以下であった。

【0093】<非水電解液電池の作製>本実施例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例1と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0094】比較例1

<非水電解液電池用セパレーターの作製>実施例1と同様にして湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量14g/ m^2 、厚み25 μm の不織布を作製した。これにジメチルジメトキシラン5%、メタノール45%、水50%の混合溶液を含浸させ、110℃で加熱硬化させて不織布重量に対して該シランを化学結合により3.5%担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを25 μm に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0095】<非水電解液電池の作製>本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例1と同様にして直径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液電池を作製した。

【0096】比較例2

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞実施例 3 と同様に湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 14 g/m^2 、厚み $25 \mu\text{m}$ の不織布を作製した。これにジメチルジメトキシシラン 10%、メタノール 45%、水 45% の混合溶液を含浸させ、 110°C で加熱硬化させて不織布重量に対して該シランを化学結合により 7.5% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを $25 \mu\text{m}$ に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0097】＜非水電解液電池の作製＞本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様に直径 20 mm、高さ 1.6 mm の非水電解液電池を作製した。

【0098】比較例 3

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞実施例 7 と同様に湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 14 g/m^2 、厚み $25 \mu\text{m}$ の不織布を作製した。これにジメチルジメトキシシラン 10%、メタノール 45%、水 45% の混合溶液を含浸させ、 110°C で加熱硬化して不織布重量に対して該シランを化学結合により 5.9% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを $25 \mu\text{m}$ に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0099】＜非水電解液電池の作製＞本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様に直径 20 mm、高さ 1.6 mm の非水電解液電池を作製した。

【0100】比較例 4

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞実施例 13 と同様に湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 12 g/m^2 、厚み $25 \mu\text{m}$ の不織布を作製した。これにジエチルジエトキシシラン 10%、エタノール 45%、水 45% の混合溶液を含浸させ、 110°C で加熱硬化させて不織布重量に対して該シランを化学結合により 8.5% 担持させた。これをスーパーカレンダー処理して厚みを $25 \mu\text{m}$ に再調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターの断面を電子顕微鏡で観察した結果、分割してできた繊維の断面形状が確認され、分割してできた極細繊維の繊度は 1 デニール以下であった。

【0101】＜非水電解液電池の作製＞本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様に直径 20 mm、高さ 1.6 mm の非水電解液電池を作製した。

【0102】比較例 5

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを全く担持させなかった以外は実施例 7 と同様に湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 14 g/m^2 、厚み $25 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、そのまま非水電解液電池用セパレーターとし

た。

【0103】＜非水電解液電池の作製＞本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様に直径 20 mm、高さ 1.6 mm の非水電解液電池を作製した。

【0104】比較例 6

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを全く担持させなかった以外は実施例 13 と同様に湿式抄紙および熱カレンダー処理し、坪量 12 g/m^2 、厚み $25 \mu\text{m}$ の不織布を作製し、そのまま非水電解液電池用セパレーターとした。

【0105】＜非水電解液電池の作製＞本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様に直径 20 mm、高さ 1.6 mm の非水電解液電池を作製した。

【0106】比較例 7

＜非水電解液電池用セパレーターの作製＞平均長径 $1.0 \mu\text{m}$ 、平均短径 $0.2 \mu\text{m}$ 、平均繊維長 0.6 mm のポリエチレン繊維状物を水に分散し、0.1 重量% のスラリーを調製した。このスラリーを円網抄紙機を用いて抄紙し、坪量 13 g/m^2 の不織布を作製した。この不織布は引張強度や引裂強度が著しく弱いものであった。これを 120°C 、プレス圧 35 kg/cm^2 の条件で熱カレンダー処理し、厚みを $25 \mu\text{m}$ に調整し、非水電解液電池用セパレーターとした。

【0107】＜非水電解液電池の作製＞本比較例で作製した非水電解液電池用セパレーターを用いた以外は実施例 1 と同様に直径 20 mm、高さ 1.6 mm のコイン型非水電解液電池を作製した。

【0108】上記の実施例 1～22 および比較例 1～7 により得られた非水電解液電池用セパレーターおよびコイン型非水電解液電池について、下記の試験方法により測定し、その結果を下記表に示した。

【0109】＜最大細孔径＞実施例 1～22 および比較例 1～7 により得られた非水電解液電池用セパレーターについて、ASTM F316-80 で規定されるバブルポイント法を用いて最大細孔径を測定した。

【0110】＜引張強度＞実施例 1～22 および比較例 1～7 により得られた非水電解液電池用セパレーターについて、マシンディレクトリーに平行になるように幅 20 mm の短冊状に 10 本切断し、引張強度試験器を用いて引張強度を測定し、平均値を求めた。

【0111】＜開回路電圧不良＞実施例 1～22 および比較例 1～7 により得られたコイン型非水電解液電池を組み立てた直後 30 分間、開回路電圧を測定した。それぞれ 10 個について開回路電圧を測定し、充電に支障を来す程度まで開回路電圧が低下したコイン型非水電解液電池の数を計測した。

【0112】＜エネルギー密度＞上記＜開回路電圧不良

>を試験、評価したコイン型非水電解液電池を1mA/cm²の電流密度で終止電圧4.2Vに達するまで定電流充電し、充電できたコイン型非水電解液電池について、引き続き1mA/cm²の電流密度で終止電圧2.75Vに達するまで放電させたときの放電容量から、正極活物質1g当たりのエネルギー密度(mAh/g)を*

実施例	最大細孔径 μm	引張強度 k _R /20mm	開回路電圧不良	エネルギー密度 mAh/g
1	22	2.4	2/10	123.3
2	17	2.1	0/10	121.5
3	20	2.5	0/10	127.2
4	18	2.4	0/10	128.1
5	17	2.2	0/10	126.3
6	14	1.8	0/10	120.4
7	12	2.0	0/10	129.5
8	12	2.0	0/10	130.8
9	12	2.0	0/10	131.1
10	16	1.6	0/10	128.6
11	16	1.5	0/10	130.7
12	14	2.1	0/10	131.5
13	12	2.5	0/10	131.0
14	17	2.6	0/10	129.7
15	11	2.5	0/10	131.6
16	9	2.3	0/10	126.9
17	7	2.1	0/10	120.5
18	13	2.4	0/10	131.2
19	18	2.4	0/10	129.6
20	12	2.3	0/10	131.3
21	10	2.1	0/10	128.2
22	8	1.8	0/10	120.6

【0114】

【表4】

比較例	最大細孔径 μm	引張強度 k _R /20mm	開回路電圧不良	エネルギー密度 mAh/g
1	30	2.4	10/10	測定不能
2	28	2.5	10/10	測定不能
3	24	2.1	5/10	85.6
4	25	2.1	5/10	79.2
5	25	2.1	5/10	80.1
6	25	2.1	5/10	72.5
7	2	0.9	0/10	130.2

【0115】評価：表3の結果から明らかなように、本発明における実施例1で作製した非水電解液電池用セパレーターは、織度1デニール以下の極細繊維を40重量%しか含有していない不織布からなるため最大細孔径が大きめで、該非水電解液電池用セパレーターを用いて非水電解液電池を組み立てた直後に開回路電圧不良を起こす場合があった。

【0116】実施例2で作製した非水電解液電池用セパレーターも、織度1デニール以下の極細繊維を40重量%しか含有していない不織布からなるが、ポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサンが担持量が13.5%と多いために、最大細孔径は実施例1の非水電解液電池用セパレーターよりも小さくなり、該非水電解液電池用セパレーターを用いて非水電解液電池を作製した直後に開回路電圧不良は起こらなくなった。

【0117】実施例3～21で作製した非水電解液電池用セパレーターは、織度1デニール以下の極細繊維を50重量%以上含有してなる不織布からなり、ポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサンが担持されているため、最大細孔径が小さく、該非水電解液電池用セパレー

*算出した。充放電できたコイン型非水電解液電池のエネルギー密度の平均値を求め評価した。この値が大きいほど良い。

【0113】

【表3】

ターを用いて作製した非水電解液電池は開回路電圧不良がなく、高いエネルギー密度が得られた。

【0118】これらの中で実施例6、15、16、21で作製した非水電解液電池用セパレーターのように、ポリアルキレンオキシド変性ポリシロキサンの担持量が10%より多くなると、最大細孔径は著しく小さくなる反面、電解液保持性がやや劣り、エネルギー密度がやや減少する傾向と強度低下の傾向が見られた。

【0119】実施例12～22で作製した非水電解液電池用セパレーターは、分割型複合繊維の少なくとも一部が分割して形成された極細繊維を50重量%以上含有してなる不織布からなるため、最大細孔径が小さく、電解液保持性に優れるため高いエネルギー密度が得られた。特に実施例13～22で使用した分割型複合繊維は、一成分がエチレンービニルアルコール共重合体であるため、熱カレンダー処理によって被膜が形成され、他の極細繊維を同量含有してなる場合よりも最大細孔径が小さく、且つ、引っ張り強度などの機械的強度が強く、該非水電解液電池用セパレーターを用いて作製した非水電解液電池は開回路電圧不良がなく、高いエネルギー密度が

得られた。

【0120】一方、表4の結果から明らかなように、比較例1～4で作製した非水電解液電池用セパレーターは、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサン代わりにジメチルジメトキシシランまたはジエチルジエトキシシランを担持させてなるため、最大細孔径を小さくする効果が得られず、該非水電解液電池用セパレーターを用いて非水電解液電池を組み立てた直後に開回路電圧が著しく低下し、充電に支障を来す場合があった。

【0121】比較例5、6で作製した非水電解液電池用セパレーターは、有機珪素化合物が全く担持されていないため、最大細孔径が大きく、該非水電解液電池用セパレーターを用いて作製した非水電解液電池は開回路電圧不良を起こす場合があった。また、繊維に含まれる水酸基の影響により、エネルギー密度が著しく低かった。

【0122】比較例7で作製した非水電解液電池用セパレーターは、マイクロフィブリル化繊維を50重量%含有してなるため、最大細孔径が小さく、該非水電解液電池用セパレーターを用いて非水電解液電池を組み立てた直後の開回路電圧不良がなく、高いエネルギー密度が得られたが、マイクロフィブリル化繊維が細かすぎて繊維同士の絡みが少なく、またマイクロフィブリル化繊維自身に結着力がないため、引張強度や突刺強度が著しく弱く電池組立時の取り扱いに支障を来した。

【0123】

【発明の効果】有機珪素化合物を化学結合によって担持させてなる非水電解液電池用セパレーターにおいて、本発明のように該有機珪素化合物が、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンである場合には、非水電解液電池用セパレーターの最大細孔径を小さくする効果が大きい。本発明における非水電解液電池用セパレーターが、繊維1デニール以下の極細繊維を50重量%以上含有してなる不織布からなる場合には、非水電解液電池用セパレーターの最大細孔径が小さく、該非水電解液電池用セパレーターを用いて作製した非水電解液電池の開回路電圧不良を引き起こすことがなく、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命が得られる。本発明における不織布を構成する極細繊維が、分割型複合繊維の少なくとも一部が分割して形成されてなる場合には、最大細孔径がより小さくなる。特に分割型複合繊維の少なくとも一成分がエチレンービニルアルコール共重合体またはポリビニルアルコールからなる場合には、これらが被膜を形成して他の繊維や樹脂と結合するため、さらに最大細孔径が小さくなり、非水電解液電池用セパレーターの引張強度、引裂強度、突刺強度などの機械的強度が強くなり、非水電解液電池を組立てる際の短絡不良率が低くなる。